

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. К. СЕМЕНЧЕНКО

О ХЕМОКРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЯХ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 3 VI 1950)

Мы уже указывали (¹⁻³), что классическая точка зрения, считающая, что при критических значениях переменных, определяющих состояние системы, свойства фаз становятся тождественными, противоречит всем известным в настоящее время экспериментальным фактам. Экспериментальные данные, полученные наиболее тонкими методами — оптическими, рентгеноскопическими и другими, показывают, что критическая область, имеющая конечную протяженность, а не критическая точка, представляет собой область постепенного „истаивания“ одной из фаз, которая тем не менее все время остается отличной по своим свойствам от второй фазы, существующей в подавляющем избытке.

Эти взгляды принципиально отличны от классических и при их последовательном проведении приводят к иной постановке вопроса о теоретическом объяснении критических явлений и указывают новые пути их экспериментального исследования. Их преимущество заключается также в том, что из них следует тождественность так называемых фазовых переходов II рода и критических явлений, чем устраняется ряд ложных проблем, подобных вопросу о существовании переходов высших порядков.

В этой заметке мы укажем на простейшую термодинамическую формулировку этих новых представлений и на вытекающую из нее возможность существования критических явлений нового типа.

Общим для всех критических явлений и фазовых переходов II рода представляется прохождение через максимум теплоемкости (¹). Это изменение теплоемкости происходит вследствие разрушения связей между молекулами, происходящего при данном фазовом переходе, и зависит от числа разрываемых связей ΔN и их интенсивности, характеризуемых теплотой перехода $\Delta\phi$.

1. Покажем, что, становясь на точку зрения „истаивания“ одной из фаз, мы получаем во всех термодинамических формулах член $\Delta N \Delta\phi$. Предположим, что мы имеем две фазы, число молекулы N' и N'' в которых дается уравнением:

$$N' + N'' = N = \text{const.} \quad (1,1)$$

Следовательно, термодинамический потенциал системы будет равен

$$Z = N' \mu' + (N - N') \mu''. \quad (1,2)$$

Энтропия системы:

$$S = - \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p = - N' \left(\frac{\partial \mu'}{\partial T} \right)_p - (N - N') \left(\frac{\partial \mu''}{\partial T} \right)_p + (\mu' - \mu'') \left(\frac{\partial N'}{\partial T} \right)_p = \\ = N' s' + (N - N') s'' \quad (1,3)$$

(так как по условию равновесия $\mu' = \mu''$).

Теплоемкость при постоянном давлении:

$$C_p = - T \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial T^2} \right)_p = N' c'_p + (N - N') c''_p + T (s' - s'') \left(\frac{\partial N'}{\partial T} \right)_p = \\ = N' c'_p + (N - N') c''_p + \Delta Q \left(\frac{\partial N'}{\partial T} \right)_p, \quad (1,4)$$

так как $T(s' - s'') = \Delta Q$ — теплота фазового перехода.

Аналогичные уравнения мы можем получить и для любого другого свойства, например для обобщенных координат x_i (объем v , магнитная и электрическая поляризации M , P и т. д.), соответствующие обобщенным силам X_i (давление p , напряженность электрического или магнитного полей E , H и т. д.). Тогда

$$x_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial X_i} \right)_{T, X_j} = N' x'_i + (N - N') x''_i, \quad (1,5)$$

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial T} \right)_{X_i, X_j} = N' \left(\frac{\partial x'_i}{\partial T} \right)_{X_i, X_j} + (N - N') \left(\frac{\partial x''_i}{\partial T} \right)_{X_i, X_j} + \\ + (x'_i - x''_i) \left(\frac{\partial N'}{\partial T} \right)_{X_i, X_j}^*. \quad (1,6)$$

Формула (1,6) показывает, что, кроме прохождения через максимум теплоемкости, аналогичные явления могут наблюдаться и для термических коэффициентов объема, магнитной (ферромагнетики) и электрической (сегнетоэлектрики) поляризаций. Легко вывести аналогичное уравнение и для силовых коэффициентов:

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial X_i} \right)_{T, X_j} = N' \left(\frac{\partial x'_i}{\partial X_i} \right)_{T, X_j} + (N - N') \left(\frac{\partial x''_i}{\partial X_i} \right)_{T, X_j} + \\ + (x'_i - x''_i) \left(\frac{\partial N'}{\partial X_i} \right)_{T, X_j}. \quad (1,7)$$

Различие в структуре (1,6) и (1,7) заключается в том, что (1,6) учитывает изменение N' в зависимости от температуры, а (1,7) — от обобщенных сил.

2. Если мы имеем гомогенную систему, в которой возможны химические превращения, не изменяющие общего числа молекул, например переход одного изомера в другой, то уравнения (1,1), (1,2) сохраняют свою силу. Смесь изомеров мы с большой степенью приближения можем рассматривать как идеальный раствор, поэтому, полагая N' и N'' для числа молекул изомеров:

$$Z = N' \mu' + N'' \mu'', \quad (2,1)$$

$$\mu_i = \mu_0(p, T) + kT \ln m_p \quad (2,2)$$

* В. А. Соколов получил эту формулу и выражение для $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ несколько иным способом (4).

откуда

$$S = - \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p = N' s' + N'' s'' + N' k \ln m' + N'' k \ln m'', \quad (2,3)$$

$$c_p = N' c'_p + N'' c''_p + \Delta Q \left(\frac{\partial N'}{\partial T} \right)_p, \quad (2,4)$$

где ΔQ — теплота превращения изомера. Наконец,

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial T} \right)_{x_i, x_j} = N' \left(\frac{\partial x'_i}{\partial T} \right)_{x_i, x_j} + N'' \left(\frac{\partial x''_i}{\partial T} \right)_{x_i, x_j} + (x'_i - x''_i) \left(\frac{\partial N'}{\partial T} \right)_{x_i, x_j}; \quad (2,5)$$

здесь $x'_i - x''_i = \Delta x_i$ — разность значений X_i для обоих изомеров.

По своей структуре формулы (2,4) и (2,5) ничем не отличаются от (1,5) и (1,6), поэтому можно предположить, что могут существовать хемокритические явления, проявляющиеся в прохождении C_p и термических $\left(\frac{\partial x_i}{\partial T} \right)_{x_i, x_j}$ и силовых $\left(\frac{\partial x_i}{\partial X_i} \right)_{T, x_j}$ коэффициентов через максимум. Возможно, что такие явления даже и наблюдались, но классифицировались как фазовые переходы II рода.

Переход He_I в He_{II} можно также толковать как хемокритическое явление, так как He_{II} является своего рода динамическим изомером He_I , или, правильнее, раствором динамического изомера He с нулевой энтропией в He_I . Приводимые в данной работе уравнения показывают, что теория обобщенных критических явлений (критические и хемокритические явления и большинство так называемых фазовых переходов II рода) сводится к точному расчету констант равновесия на пределах, т. е. при N' или $N'' \rightarrow 0$. Заметим, что, вообще говоря, возможны два предела: $N' \rightarrow 0$ и $N'' \rightarrow 0$ и, следовательно, две критические температуры, что пока наблюдалось только у некоторых растворов и сегнетоэлектриков. Весьма вероятно, что наблюдаемые у полимеров аномалии теплоемкости и других термических и силовых коэффициентов представляют собою также хемокритические явления.

Поступило
29 III 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. К. Семенченко, ЖФХ, **21**, 1461 (1947). ² В. К. Семенченко, Вести. Моск. ун-та, № 11, 103 (1948). * ³ В. К. Семенченко, Изв. сект. физико-химического анализа, 19 (1949). ⁴ В. А. Соколов, ДАН, **65**, 883 (1949).